

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-323688

(P2004-323688A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 2/38

C08F 20/00

F I

C08F 2/38

C08F 20/00 510

テーマコード(参考)

4J011

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2003-120841(P2003-120841)

(22) 出願日

平成15年4月25日(2003.4.25)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 瀬谷 昌明

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号

三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 高橋 晴子

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号

三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 遠山 昌之

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号

三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

Fターム(参考) 4J011 NA25 NB02 NB05

(54) 【発明の名称】 両親媒性重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた包接水和物の生成制御能等の性能を有する重合体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】両親媒性モノマー単位を主成分とし、質量平均分子量500～3500、質量平均分子量/数平均分子量=1.0～3.0、ならびに重合体末端基として水酸基および硫黄を含む置換基を持つ重合体を含むことを特徴とする包接水和物生成制御剤であり、また、その製造方法として、両親媒性モノマー、開始剤および水酸基を含有するメルカプタン、場合によっては両親媒性モノマーと共重合可能な他のモノマーを重合系内に滴下しながら重合することを特徴とする重合体の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

両親媒性モノマー単位を主成分とし、質量平均分子量500～3500、質量平均分子量／数平均分子量＝1.0～3.0、ならびに重合体末端基として水酸基および硫黄を含む置換基を持つ重合体。

【請求項2】

質量平均分子量が1200～3500である請求項1記載の重合体。

【請求項3】

両親媒性モノマー単位がN-イソプロピルメタクリルアミドである請求項1または2記載の重合体。

【請求項4】

両親媒性モノマー、重合開始剤、および水酸基を含有するメルカプタンを重合系内に滴下しながら重合することを特徴とする請求項1に記載の重合体の製造方法。

【請求項5】

水酸基を含有するメルカプタンのモル数／重合開始剤のモル数が3～35倍になるように滴下することを特徴とする請求項4記載の重合体の製造方法。

【請求項6】

モノマー成分のモル数／水酸基を含有するメルカプタンのモル数が、2～40の割合になるよう滴下することを特徴とする請求項4または5記載の重合体の製造方法。

【請求項7】

重合系内に滴下する物質の一部を溶媒に混合して重合系内に滴下し、溶媒を留出させながら重合することを特徴とする請求項4～6いずれかに記載の重合体の製造方法。

【請求項8】

重合液中に窒素ガスを吹き込みながら、溶媒を留出させることを特徴とする請求項4～7いずれかに記載の重合体の製造方法。

【請求項9】

両親媒性モノマーを水／アルコール類＝0.05～0.5の混合液に溶解して滴下することを特徴とする請求項4～8いずれかに記載の重合体の製造方法。

【請求項10】

滴下液のpHを4～8にすることを特徴とする請求項4～9いずれかに記載の重合体の製造方法。

【請求項11】

重合完了時の有効分濃度を45質量%以上とし、その後、溶媒で希釈することを特徴とする請求項4～10いずれかに記載の重合体の製造方法。

【請求項12】

請求項1～3いずれかに記載の重合体組成物の包接水和物制御剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、両親媒性重合体、および、その製造方法に関する。本発明の重合体は包接水和物の生成制御剤等として有用であり、また、本発明の製造方法により包接水和物の生成制御剤等として有用な重合体を得られる。

【0002】

【従来の技術】

両親媒性モノマー単位を成分として含む重合体は、医療、医薬、農業、アクチュエーター、化粧品、洗剤等の様々な分野での応用とともに、特に包接水和物の生成制御剤としての使用が期待されている。

【0003】

包接水和物とは、メタン、エタン等の炭化水素や炭酸ガス、フロン等の種々の気体分子が溶解した水性媒体や、テトラヒドロフラン、アセトン、テトラn-ブチルアンモニウム塩

等を溶解した水性媒体を、特定の温度と圧力下におくことによって生成する結晶であり、これらの分子を水分子が籠状に取り囲んだ構造を有する。

【0004】

包接水和物生成制御剤の使用場面としては、以下のようなものが挙げられる。

【0005】

▲1▼原油や天然ガスパイプライン中のガス包接化合物生成による閉塞の防止。▲2▼ガス田等を掘削する際の掘削泥水内でのガス包接化合物の生成防止。▲3▼掘削中の地層中に存在するガス包接水和物の分解の抑制。▲4▼天然に存在する天然ガス包接水和物を安定な状態で取り出すための安定化剤や分散剤。▲5▼天然に存在する天然ガス包接水和物を取り出す際の分解促進剤。▲6▼ガスの輸送の際、特に天然ガス輸送の際の手段として天然ガス包接水和物を使用する際の、貯蔵安定化剤、分散剤。▲7▼潜熱を利用した蓄熱剤として、テトラヒドロフラン、テトラノブチルアンモニウム塩、フロン等の包接水和物を利用する際の、安定化剤、分散剤。

【0006】

以上のような包接水和物の生成制御が要望されているが、例えば、掘削泥水中では包接水和物の生成抑制（平衡論的生成阻害、速度論的生成阻害）とともに、存在する包接水和物の分解抑制（平衡論的安定化、速度論的安定化）という効果が期待される。

【0007】

これらの一見相反する効果を併せ持つガス包接水和物生成制御剤が、特許文献1～8等に提案されている。

【0008】

また、ガス包接水和物生成抑制用ポリマーとしては、特許文献9～10等に提案されている。

【0009】

特許文献8においては、重合開始末端、および、重合終了末端が非イオン性であること、特に末端に水酸基を含有するポリマーが、非常に高いハイドレート生成制御能を持つことが記載されている。また、過酸化水素により末端に水酸基を有する重合体や、水酸基を有するメルカプタン類を使用して重合した、質量平均分子量500～10,000のポリマーが非常に高いハイドレート生成制御性能を有することが記載されている。その実施例中には、水酸基を含有するメルカプタンを用いた、質量平均分子量で2300～5800の両親媒性ポリマーの製造方法が記載されている。しかし、記載の重合体はモノマーを一括で仕込む、バルク重合や溶液重合により製造したものでその分子量分布は広く、ポリマー粘度が上昇する、あるいは、再現性良く製造することが困難であるという問題点を有する。

【0010】

特許文献12には、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド単量体を含んでなる組成物を、システアミンの存在下に重合する方法が提案されている。

【0011】

特許文献13には、単独単量体が曇点を有する単量体と解離性基を有する単量体を解離性基を有するメルカプタン等の存在下に共重合させる重合体の曇点向上方法が提案されている。その実施例では、重合容器に単量体溶液と連鎖移動剤を仕込み、そこへ単量体溶液、連鎖移動剤および開始剤を滴下しながら重合する方法が記載されている。

【0012】

特許文献14には、溶媒1中の単量体、溶媒1とは異なる溶媒2中の重合開始剤をそれぞれ仕込むことおよび重合反応終了後に溶媒2を重合体からはほぼ完全に除去することの特徴とする重合体の製造方法が開示されており、この方法により得られた重合体のガス包接水和物インヒビター性能が高いことが記載されている。

【0013】

イソプロピルメタクリルアミド単量体に対しては、一般に、重合開始剤を用い、モノマーと重合開始剤が溶解する溶媒系で重合する方法が用いられている。例えば、イソプロピル

メタクリルアミド系重合体は、水中では曇点を有するため曇点以上の高温で重合を行う場合に、重合の進行と共にポリマーが析出してくるため、重合が進行し難くなる。従って、有機溶媒中で重合を行うのが好ましいが、有機溶媒を除去することは費用がかかるため、使用場面で混合してもかまわない溶媒を用いることが好ましい。

【0014】

ところで、イソプロピルメタクリルアミド系重合体は、例えば特許文献11に記載されているように、非常に高いヒドレートインヒビター効果を示すポリマーであることが知られている。よって、かかる重合体を得るために、使用の際に除去することなくパイプライン内に添加することが可能である溶媒による、残存単量体量が少ない効率的な重合方法が要望されている。

【0015】

【特許文献1】

特開2000-273475号公報

【0016】

【特許文献2】

特開2001-164274号公報

【0017】

【特許文献3】

特開2001-234182号公報

【0018】

【特許文献4】

特開2001-139965号公報

【0019】

【特許文献5】

特開2001-139966号公報

【0020】

【特許文献6】

特開2001-164276号公報

【0021】

【特許文献7】

特開2001-187890号公報

【0022】

【特許文献8】

WO02/10318公報

【0023】

【特許文献9】

WO98/53007号公報

【0024】

【特許文献10】

WO97/07320号公報

【0025】

【特許文献11】

WO96/41786号公報

【0026】

【特許文献12】

特開2000-119343号公報

【0027】

【特許文献13】

特開2000-186121号公報

【0028】

【特許文献14】

W001/66602号公報

【0029】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、優れた包接水和物の生成制御能等の性能を有する重合体を提供することにある、またその重合体の製造方法を提供することにある。

【0030】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定の構造を有し、両親媒性モノマー単位を主成分とする重合体が特異な性能を示すこと、および、その製造方法を見出し、本発明に到達した。

【0031】

すなわち、本発明は、両親媒性モノマー単位を主成分とし、質量平均分子量500～3500、質量平均分子量/数平均分子量=1.0～3.0、ならびに重合体末端基として水酸基および硫黄を含む置換基を持つ重合体を含むことを特徴とする包接水和物生成制御剤であり、また、その製造方法として、両親媒性モノマー、開始剤および水酸基を含有するメルカプタン、場合によって両親媒性モノマーと共重合可能な他のモノマーを重合系内に滴下しながら重合することを特徴とする重合体の製造方法である。

【0032】

【発明の実施の形態】

本発明において、両親媒性モノマーとは、親水基と疎水基の両方を有し、かつ、重合可能な基を持つものである。例えば、「水にも、水と混和しない溶媒（一般には非水性溶媒と呼ばれる）にも可溶であるモノマー」であって、重合性を有するものである。ただし、本発明においては、モノマーとしては明確な両親媒性を示さなくとも、ポリマーとなったときに両親媒性を示すものも便宜上両親媒性モノマーであるものとする。

【0033】

かかる両親媒性モノマーとしては、例えば、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-シクロプロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-エチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-イソプロペニルピロリドン、N-イソプロペニルカプロラクタム、N-（メタ）アクリロイルピロリジン、N-（メタ）アクリロイルペリジン、N-2-エトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-3-メトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-エトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-イソプロポキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-（2-メトキシエトキシ）プロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-（2-メトキシエトキシ）プロピル（メタ）アクリルアミド、N-テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリルアミド、N-1-メチル-2-メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-1-メトキシメチルプロピル（メタ）アクリルアミド、N-（2，2-ジメトキシエチル）-N-（メタ）アクリルアミド、N-（1，3-ジオキソラン-2-イルメチル）-N-（メタ）アクリルアミド、N-2-メトキシエチル-N-（メタ）アクリルアミド、N-2-メトキシエチル-N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-2-メトキシエチル-N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジ（2-メトキシエチル）（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

【0034】

それらの中でも、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-シクロプロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-エチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-イソプロペニルピロリドン、N-イソプロペニルカプロラクタムが好まし

い。

【0035】

それらの中でも更に、N-エチルメタクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-メチル-N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピルメタクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピルメタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-イソプロペニルピロリドン、N-イソプロペニルカプロラクタムが好ましい。

【0036】

なかでもN-ビニルカプロラクタム、N-イソプロピルメタクリルアミドが好ましく、N-イソプロピルメタクリルアミドは非常に高い包接水和物生成制御能を有するポリマーを生成することから特に好ましい。

【0037】

本発明の重合体は、両親媒性モノマー単位を主成分とする重合体であり、両親媒性モノマーの単独重合体あるいは両親媒性モノマーと、この両親媒性モノマーと共重合可能な他の単量体との共重合体である。

【0038】

主成分とするの意味は、共重合体中の両親媒性モノマー単位の含有量が40モル%以上であることを示す。包接水和物生成制御能が高いという観点から、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上が更に好ましく、90モル%以上であることが更に好ましい。

【0039】

両親媒性モノマーと共重合可能な単量体としては以下のものが挙げられる。

【0040】

例えば、親水性のモノマーとして、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルメチルホモピペラジン、N-(メタ)アクリロイルメチルピペラジン、N-2-ヒドロキシエチル-N-(メタ)アクリルアミド、N-3-ヒドロキプロピル(メタ)アクリルアミド、N-2-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-3-モルホリノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-2-メトキシエチル-N-メチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸およびその塩類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブタンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミドプロピル(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニル-N-n-プロピルプロピオンアミド、N-ビニル-N-メチルプロピオンアミド、N-ビニル-N-i-プロピルプロピオンアミド、N-ビニルプロピオンアミド、ビニルブチレート、N-アリルアミド、マレイン酸、ビニルイミダゾール、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートメチルクロライド塩、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートベンジルクロライド塩、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩類、(メタ)アクリルアミドメタンスルホン酸およびその塩類、(メタ)アクリルアミドエタンスルホン酸およびその塩類、2-(メタ)アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸およびその塩類、グリコシルオキシエチルアクリレート、グリコシルオキシエチルメタクリレート、グリコシルオキシエチル- α -エチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- β -メチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- β 、 β -ジメチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- β -エチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- β 、 β -ジエチルアクリレート、エチレングリコ

ール、プロピレングリコール等が挙げられる。

【0041】

さらには、例えば、疎水性モノマーとして、アルキル（メタ）アクリレート類、N-ターシャリーブチルアクリルアミド等のアルキル鎖の長いアルキル（メタ）アクリルアミド類、複素環（メタ）アクリレート類、複素環（メタ）アクリルアミド類、ベンゼン環に置換基として低級アルキル基もしくはハロゲン原子を有していてもよいビニルベンゼン類等が挙げられる。

【0042】

これらの共重合性単量体としては、非イオン性であるものを使用することが包接水和物の生成制御能が高いという観点から好ましい。

【0043】

本発明の重合体の質量平均分子量の下限値は500以上が好ましく、800以上が更に好ましく、1,200以上が更に好ましい。上限値は、3,500以下が好ましく、3,000以下が更に好ましい。本範囲内であることにより、包接水和物生成制御能が非常に高いという観点から好ましい。

【0044】

本発明の重合体の質量平均分子量／数平均分子量は、優れた包接水和物生成制御能を発現するという観点、低粘度となるという観点、再現性のある製造が容易であるという観点から、3.0以下が好ましく、2.3以下がより好ましい。また、下限値は特に限定せず1.0であってもかまわないが、1.2以上であることが、製造が容易であるという観点から好ましい。

【0045】

また、本発明の重合体は、少なくとも片側の重合体末端に水酸基および硫黄を含む置換基を持つ重合体であることが必須である。しかし、本発明の重合体中のすべての末端がこのような構造を有する必要はない。その下限値は、重合体中の30%以上が好ましく、50%以上が更に好ましく、70%以上が更に好ましい。

【0046】

この構造としては、例えば、水酸基を含有するメルカプタンを使用して重合を行った場合の以下のような構造が挙げられる。

【0047】

【化1】

R—S—Polymer

（Rは水酸基を含む有機基。）

Rが非イオン性で水酸基を含むアルキル基であることが好ましく、Rがプロパンジオール、エタノールであることが、ガスハイドレート生成制御能が高いという観点から更に好ましい。

【0048】

これらの基の存在を確認する方法としては、例えばMSスペクトルの測定による方法が挙げられる。

【0049】

本発明の重合体を得る方法としては、例えば、水溶液重合、有機溶媒を用いた溶液重合、

沈澱析出重合、乳化重合、逆相乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合、逆相懸濁重合等による方法が挙げられる。これらの重合法のうちでは、溶液重合、沈澱析出重合、乳化重合、ソープフリー重合がより好ましく、なかでも溶液重合が特に好ましい。

【0050】

そのなかでも、特に両親媒性モノマー、開始剤、および、水酸基を含有するメルカプタン、および、場合によって両親媒性モノマーと共重合可能な他のモノマーを重合系内に滴下しながら重合する製造方法が優れている。

【0051】

モノマー等を滴下しながら重合を行うことにより、重合発熱等による重合の暴走を抑制できるとともに、再現性良く、分子量分布の狭いポリマーの製造が可能である点で、本発明の優れた性能を有する分子量、組成範囲のポリマーを効率良く製造することが出来るという観点から好ましい。

【0052】

本発明の製造方法では、モノマー滴下の際に、重合開始剤および水酸基を含有するメルカプタンを滴下することが好ましい。これにより、分子量分布の均一な、包接水和物生成制御能の優れたポリマーが得られる。但し、すべてを滴下により供給する必要はなく、一部を釜に仕込んで、一部を滴下することも可能である。

【0053】

水酸基を含有する連鎖移動剤としては、2-メルカプトエタノール、1, 3-メルカプトプロパノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、1, 4-メルカプトブタノール等が挙げられる。なかでも、2-メルカプトエタノール、1, 3-メルカプトプロパノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールが、得られるポリマーのガスハイドレート生成制御性能が高くなるという観点から好ましい。なかでも3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールが特に好ましい。

【0054】

滴下の方法は、モノマー、開始剤、および水酸基を含有するメルカプタンを混合して重合系へ滴下する方法や、それぞれを別々に、あるいはいずれか2種を混合して滴下し、他をそれとは別に滴下する方法等が挙げられる。

【0055】

モノマー溶液を滴下する際は、モノマー成分のモル数/水酸基を含有するメルカプタンのモル数の下限値は、2以上が好ましく、5以上が更に好ましく、7以上が更に好ましく、9以上が更に好ましい。上限値は、40以下が好ましく、30以下が更に好ましく、25以下が更に好ましい。本範囲内であることにより、包接水和物生成制御能が非常に高いという観点から好ましい。

【0056】

本発明の方法においては、滴下重合の際に、滴下時の水酸基を有するメルカプタンのモル数/重合開始剤のモル数の下限値は、3以上が好ましい。上限値は、35以下が好ましく、20以下が更に好ましい。下限値、上限値とも包接水和物の生成制御能が高いという観点から、好ましい。

【0057】

本発明の重合開始剤に特に限定はないが、通常以下のものが用いられる。

【0058】

アゾ開始剤としては、非イオン性のものとして2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル

)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)二水和物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオンニトリル]、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミドが挙げられる。また、イオン性のものとしては、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリクアシッド)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[N-(2-カルボキシエチル)アミジノ]プロパン}等が挙げられる。

【0059】

過酸化物としては、イソブチルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシド、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4- α -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、 α -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -ヘキシルパーオキシピバレート、 α -ブチルパーオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、サクシニックパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、m-トルイルベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、ジ- α -ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ヘキシルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、過酸化水素等が挙げられる。

【0060】

また、レドックス開始剤や光開始剤を併用してもよい。

【0061】

なかでも、これらの開始剤を使用することにより生成ポリマーの包接水和物生成制御能が向上するという観点から、非イオン性の開始剤が好ましく、非イオン性のアゾ開始剤がより好ましい。特に好ましい開始剤としては、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)が挙げられる。特に、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)と2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の併用系が高い包接水和物生成制御能を有するポリマーが得られるという観点から更に好ましい。

【0062】

また、滴下の際には、溶媒を用いてモノマー、開始剤、水酸基を含有するメルカプタンを溶解して滴下する方法が好ましい。これらの溶媒としては、特に、アルコール類が好ましく、なかでもメタノール、ブタノール、エチレングリコールが好ましく、特にメタノール

が好ましい。

【0063】

また、メタノール等の揮発性の溶媒を使用する場合、一部、エチレングリコール等の沸点の高い溶媒を添加することが、滴下途中での溶媒揮発による配管やポンプの詰まり等を回避できるという観点から好ましい。

【0064】

また、この際の溶媒には、水が含まれていることが好ましい。この場合の水の量は、両親媒性モノマー量に対し、水の質量／アルコール類の質量の値が、下限値は0.05以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましい。また、上限値は0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましい。モノマー中等に含まれるイオン性物質の溶解性が向上するという観点から水の質量が多い方が好ましく、非イオン性物質の溶解性が向上するという観点から水の質量が少ない方が望ましい。両親媒性モノマー中には、イオン性の物質が存在することがあり、アルコール類のみではその溶解量は少ないため、白濁し、ポンプ等で移送の差異に、トラブルが発生することがある。このことから、水を所定量加えることが非常に有効であることを見出したものであり、特にニトリルのリッター反応によりモノマーを作成した場合、最終生成物中に触媒として使用した硫酸の中和塩が含まれることから、本溶媒を使用することにより非常に取り扱い性の良い、液体として滴下に使用することが出来る。特にメタクリロニトリルのリッター反応により作成した、イソプロピル(メタ)アクリルアミドを溶解する溶媒としての使用が好ましい。

【0065】

これらの溶媒は、そのまま重合系内に残してもかまわないが、除去しながら重合を行うことが好ましい。溶媒を除去しながら重合する方法は、モノマーの重合速度が速くなるとともに、重合釜あたりの製造量が増加するという観点から好ましい。

【0066】

滴下液のpHに特に限定はないが、その下限値は、4以上が好ましく、5以上がより好ましい。上限値は、8以下が好ましく、7以下がより好ましい。いずれのpH範囲についても、連鎖移動剤が有効に働くという観点から、また、重合時および保存時の加水分解安定性という観点から好ましい。

【0067】

また、重合出来上りの有効分濃度に特に限定はないが、下限値は45質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。上限値は、90質量%以下、70質量%以下が好ましい。濃度が高いほうが、重合率が上がるという観点から好ましく、低い方が粘度が低いという観点から好ましい。

【0068】

但し、実際の取扱いの面では、取扱い性の面から、35質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。このため、製造の際には高濃度で製造し、重合完了後、希釈することが好ましい。

【0069】

溶媒を留去しながら重合する方法において、系内に窒素ガスを吹き込みながら重合する方法が、溶媒を効率良く、低温で除去できるという観点から好ましい。この際、特に、重合最終段階においては、重合液中に窒素を吹き込みながら溶媒を留去することが好ましく、これにより効率良く溶媒が除去できる。

【0070】

滴下の際に使用する溶媒の他に、重合時の釜に仕込む溶媒や、希釈のために使用する溶媒や、滴下溶媒中に一部混合する溶媒としては、重合方法等により適宜選択されるが、一般には、水、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、アミド類、ニトリル類等が用いられる。例えば、有機溶媒として、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセロール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-エトキシエタノール、2-

メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシエタノール)等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、(メチル)ピロリドン等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類よりなる群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0071】

好ましくは、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセロール等のアルコール類であり、より好ましくはエチレングリコールである。

【0072】

これらは2種以上を混合して用いてもよい。なかでも、メタノールを他の溶媒に少量混合することにより、重合時のN-イソプロピルメタクリルアミド昇華物が重合釜の壁面やコンデンサーに付着するのを防ぐこと、およびそれ自体でも包接水和物生成制御性能を示すことから併用する溶媒として好ましい。

【0073】

滴下に要する時間は、用いられる開始剤系等により異なるが、その下限値は好ましくは15分以上、より好ましくは30分以上であり、上限値は好ましくは12時間以下、より好ましくは6時間以下である。単位時間当りの重合体製造量が増えるという観点からは重合時間が短いほど好ましく、より分子量分布が狭い重合体得られるという観点からは重合時間が長いほど好ましい。

【0074】

重合を行う温度は、その開始剤系等により異なるが、その下限値は40℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上がさらに好ましい。その上限値は150℃以下が好ましく、130℃以下がより好ましく、120℃以下がさらに好ましい。重合温度は、ポリマーの分解等の副反応が抑制されるという観点からは低い方が好ましく、重合が早く進行するという観点からは高い方が好ましい。

【0075】

本発明の重合体は、特に包接水和物生成制御剤として有用である。この重合体を、包接水和物が生成可能な系に添加し、包接水和物の生成制御剤として使用することができる。包接水和物の生成制御剤としてはその他の生成制御剤を併用してもよい。併用できる生成制御剤としては、例えば、親水性ポリマー、エチレングリコール、トリエチレングリコール、メタノール、エタノール、アセトン等が挙げられるが、なかでもエチレングリコールが好ましい。他の生成制御剤を併用する場合、本発明で得られる重合体の割合は、一般に生成制御剤全体に対して1~80質量%であるのが好ましく、さらに好ましくは5~60質量%、特に好ましくは10~60質量%である。

【0076】

ここで「包接水和物が生成可能な系」とは、例えば、J. Long, A. Lederhos, A. Sum, R. Christiansen, E. D. Sloan; Prep. 73rd Ann. GPA Conv., 1994 の1~9ページに記載されているような、包接水和物を形成する物質が水性溶媒に溶解した系等をいう。このような系では、特定の圧力、温度の条件下で、ガス包接水和物が結晶物として析出する。

【0077】

包接水和物を形成する物質としては、二酸化炭素、窒素、酸素、硫化水素、アルゴン、キセノン、メタン、エタン、プロパン等の気体やテトラヒドロフラン、テトラn-ブチルアンモニウム塩等の液体が挙げられる。

【0078】

また、ガス包接水和物が生成可能な系としては、例えば、天然ガス井や油井において、水や海水等の水性溶媒にエタンやプロパン等の気体が溶解した水相が液化ガスや原油等の油相中に懸濁、分散した状態で存在する系や、該水相中に天然ガス等の気相が存在する系等が挙げられ、本発明の重合体はこのような系でのガス包接水和物の形成を抑制する添加剤

として好適である。

【0079】

包接水和物が生成可能な系に本発明で得られる重合体からなる包接水和物生成制御剤を添加する方法は特に限定されないが、水および／または水と混和性の溶媒に溶解した後に添加することが好ましい。水と混和性の溶媒とは、水と任意の割合で混合する溶媒をいい、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、エチレングリコールが挙げられる。

【0080】

包接水和物の生成制御剤の添加量は、包接水和物が生成可能な系に含まれる自由水100質量部に対して下限値で0.01質量部以上であるのが好ましく、0.1質量部以上がより好ましい。また、その上限値は10質量部以下であるのが好ましく、5質量部以下がより好ましく、2質量部以下が更に好ましい。包接水和物の生成制御剤の添加量が多いほど包接水和物の安定化効果が向上し、少ないほど系の粘度が低くなり、流動性が向上する。

【0081】

本発明で得られる重合体を包接水和物の生成制御剤として使用する際には、例えば、防錆剤、潤滑剤、分散剤、スケール付着防止剤、腐食防止剤等の種々の添加剤を併用してもよい。

【0082】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

【0083】

<得られた重合溶液の有効分の測定>

重合溶液中のエチレングリコール、メタノール、および残存N-イソプロピルメタクリルアミド単量体量をガスクロマトグラフィーにより測定。水分をカールフィッシャー装置により測定。その他の残りを有効分とした。

【0084】

<ポリマー分子量および分子量分布の測定>

ポリマーの分子量を以下の装置および測定条件で測定した。

【0085】

装置：東ソー社製 8010システム (RI検出器)

カラム：Shodex GPC KD-806M (8×300mm)

Ultrahydrogel 120 (8×300mm)

カラム温度：40℃ (恒温槽)

移動相：ジメチルホルムアミド 0.01M臭化リチウム

流速：0.8ml/min

分子量換算用標準ポリマー：標準ポリエチレングリコール

サンプル濃度：0.1質量% (DMF/LiBr溶液)

<THF包接水和物生成抑制能の測定方法>

包接水和物生成制御剤の性能の測定方法として、テトラヒドロフラン (以下、THFという) を用いたTHF包接水和物の生成抑制能力の測定を行った。測定方法を以下に示す。

【0086】

まず、THF核作成液：THF/イオン交換水=1/17 (mol/mol)=1/4.25 (wt/wt) の溶液を作成する。この液を、パスツールピペットに毛细管現象で取りこませ、試験管に入れて、ドライアイス/アセトン中に浸け、1時間以上放置してTHF包接水和物核を作成する。

【0087】

次に、3.5質量%塩化ナトリウム水溶液を作成し、ポリマー水溶液を0.75質量%となるよう溶解させる。この液40gに対し、THF10gを加え、混合する。

【0088】

作成したTHF/ポリマー水溶液混合物を、内径21mmの試験管に上記THF水溶液2

0mlを入れ、冷媒5により所定温度で30分間冷却する。

【0089】

30分後、上記試験管の中に、パスツールピペットで先に作成したTHF包接水和物核を入れる（液面より15mmパスツールピペットが入るように調節する）。試験管に入れた時点から、THFハイドレートが生成するまでの時間を測定する。THF包接水和物の生成は、目視で確認する。

【0090】

上記で用いた装置の概略を図1に示す。

【0091】

<メタン包接水和物生成抑制能の測定方法>

実験装置図を図2に示す。この装置において、反応高圧セル4は内容量100mlで、20MPaまでの常用耐圧設計となっている。このセルには、ガス導入ライン1、液導入ライン2、バーゼライン3、セル内温度計5、セル内圧力計6および反応セル内攪拌機7が備えられている。セル全体は恒温槽8の内部に収められており、セル内温度は恒温槽8の温度により調節できる。反応高圧セル4には、直径3cmの内部観測用窓（図示せず）を3カ所に設けてあり、セル内部の様子が観察できるようになっている。

【0092】

本評価では、測定温度、圧力を一定とし、内部観測用側面窓が閉塞するまで（背面より光を当て、窓が閉塞し、光が通過しなくなるまで）の時間を観察し、この時間が長いほどガス包接水和物生成抑制能が高いと判断した。以下に実験操作方法の詳細を示す。

【0093】

あらかじめ高圧反応セルの温度を5℃に設定。高圧反応セル4に、ガス導入ライン6よりメタンガスを導入。温度が安定したところで、液導入ライン7より評価対象であるポリマーの0.5質量%水溶液を攪拌羽の約1mm上まで導入。これにより圧が上昇して評価圧力以上になるとともに、背圧弁より一定圧力以上で自動的にガスが抜けるように設定し、圧力13.2MPaとする。温度が安定したところで、攪拌を開始（500rpm）。攪拌開始から、側面窓閉塞までの時間を測定した（ビデオ撮影）。

【0094】

実施例1

攪拌装置、溶媒留出装置、窒素導入管、熱電対をセットした1000mlセパラブルフラスコ中に、エチレングリコール100gを加え、気相部へ窒素を導入しながら、オイルバスにつけて100℃に加熱攪拌した。これに、エチレングリコール40g、およびメタノール160gに溶かしたN-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）160g、3-メルカプト-1,2-エポキシプロパンジオール6g、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（和光純薬工業社製：V-59）1.0g、ならびに1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）（和光純薬工業社製：V-40）0.5gを100℃で4時間かけて滴下した。本滴下液は白濁した状態であった。重合溶液の温度が100℃となるようメタノール等の低沸点物を系外へ留出させながら重合を行った。滴下終了後、100℃で1時間攪拌を継続し、重合体溶液を得た。なお、重合中は、窒素の気相への導入を継続した。

【0095】

このようにして得られた重合体について、ジメチルホルムアミド/臭化リチウム溶液を移動相としたGPCを用いて分子量を測定した結果を表1に示す。また、このようにして得られた反応物の有効分を測定し、THF包接水和物生成抑制能を測定した。結果を表1に示す。

【0096】

実施例2

攪拌装置、溶媒留出装置、窒素導入管、熱電対をセットした1000mlセパラブルフラスコ中に、エチレングリコール72gを加え、気相部へ窒素を導入しながら、オイルバスに浸けて100℃に加熱攪拌した。これに、エチレングリコール32g、メタノール16

0 g、イオン交換水40 gに溶かしたN-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）160 g、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール6 g、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（和光純薬工業社製：V-59）1.0 g、ならびに1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）（和光純薬工業社製：V-40）0.5 g、アセトン10 gを100℃で4時間かけて滴下した。本滴下液は透明であった。重合溶液の温度が100℃となるようメタノール等の低沸点物を系外へ留出させながら重合を行った。滴下終了後、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール1.5 g、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（和光純薬工業社製：V-59）0.24 g、ならびに1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）（和光純薬工業社製：V-40）0.12 gのアセトン20 g、メタノール20 gの溶液を1時間かけて添加した。その後、100℃で1時間攪拌を継続し、重合体溶液を得た。重合中は窒素の気相への導入を継続した。このようにして得られた重合体について、ジメチルホルムアミド／臭化リチウム溶液を移動相としたGPCを用いて分子量を測定した結果を表3に示す。また、このようにして得られた反応物の有効分を測定し、THF包接水和物生成抑制能を測定した。結果を表1に示す。

【0097】

実施例3～6、比較例1

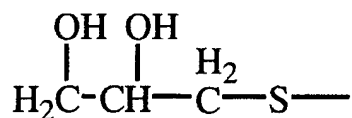
V-59、V-40、チオグリセロールの使用量を表1に記載の量に変更した以外は、実施例2と同様に重合体溶液を得た。それぞれの有効分を測定し、分子量を測定するとともにTHF包接水和物生成抑制能を測定した。結果を表1に示す。なお、実施例3、および、比較例1で得られたポリマー溶液については、メタン包接水和物生成抑制能を測定した。

【0098】

また、実施例3および実施例5記載の重合体（溶媒除去）のMSスペクトルを図3、図4に示す。このスペクトルより、重合体末端に以下の構造が含まれることがわかる。

【0099】

【化2】



すなわち、ポリマー末端が水酸基、および、硫黄原子を含有するものを含むことがわかる。

【0100】

比較例2

攪拌装置（マグネチックスターラー、および、攪拌子）、冷却管、窒素導入管、熱電対をセットした200 mLフラスコ中に、N-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）20 g、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール 17 g、メタノール50 g、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（和光純薬工業社製：V-59）0.6 gを仕込み、窒素を導入しながら加熱し還流下で、4時間攪拌した。その後、エバポレーターで溶媒を除去した結果、褐色の液体を得た。この液体中の、N-イソプロピルメタクリルアミドのβ位に3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールが付加したもの、および、N-イソプロピルメタクリルアミドの2量体に3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールが付加したものの量をガスクロマトグラフで測定した結果、それぞれ32質量%

、4質量％であった。GPCで分子量分布を測定した結果、2量体以上の物質は検出されなかった。本液体の有効分を上記記載化合物と考え、THF包接水和物生成抑制能、ガス包接水和物生成抑制能を測定した。結果を表1に示す。

【0101】

【表1】

	初期仕込み (IPMA とともに添加)						後添加(IPMA 無)				分子量		THF 評価		メタン評価
	IPMA (g)	V-59 (g)	V-40 (g)	TG (g)	TG モル数 (V-40 モル 数+V-59 モ ル数)	IPMA モル数 /TG モル数	V-59 (g)	V-40 (g)	TG (g)	TG モル数 (V-40 モル 数+V-59 モル 数)	質量 平均 分子量	質量平均 分子量/ 数平均 分子量	温度-2℃ 生成まで の時間 (分)	温度-3℃ 生成まで の時間 (分)	
実施例 及び 比較例															
実施例 1	160	1	0.5	6	7.7	22.7	—	—	—	—	2,100	1.7	120 分生成せず	13	—
実施例 2	160	1	0.5	6	7.7	22.7	0.24	0.12	1.5	8.0	2,700	1.9	120 分生成せず	16	—
実施例 3	160	2	1	6	3.8	22.7	0.48	0.24	1.5	4.0	2,500	1.9	120 分生成せず	10	—
実施例 4	160	1	0.5	12	15.3	11.4	0.24	0.12	3	15.9	1,400	1.6	120 分生成せず	24	—
実施例 5	160	0.72	0.36	18	31.9	7.6	0.24	0.12	4.5	23.9	940	1.4	30	—	120 分以上
実施例 6	160	1	0.5	18	23.0	7.6	0.24	0.12	4.5	23.9	950	1.4	35	—	120 分以上
比較例 1	160	2	1	3	1.9	45.4	0.48	0.24	0.75	2.0	4,200	2.0	25	—	20
比較例 2	20	0.6	0	17	43.7	1.0	—	—	—	—	249	1.0	1 分以内	—	5

略号説明：IPMA：イソプロピルメタクリルアミド、V-40：1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノール-1-カルボニトリル)、V-59：2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、TG：3-メルカプト-1, 2-エポキシベンジオール

分子量IPMA：127、V-59：192、26、V-40：244、34、TG：108、16

THF評価：THF包接水和物生成抑制能測定結果、メタン評価：メタン包接水和物生成抑制能測定結果

実施例1～4では、THF包接水和物生成抑制能の測定において、-2℃で120分以上包接水和物が生成しないのに対し、比較例1、実施例5、6では最短25分で包接水和物

が生成しており、実施例1～4の範囲の重合体が、非常に優れた包接水和物生成抑制能を示すことがわかる。また、メタン包接水和物生成抑制能の測定において、実施例5では120分と長い時間を要するのに対し、比較例1および2では、20分以内に包接水和物が生成しており、THF包接水和物の生成に対する効果は大きくないが、本重合体が比較例に比べ優れた包接水和物生成抑制能を示す重合体であることがわかる。

【0102】

【発明の効果】

本発明の重合体は、高い包接水和物生成抑制能を示す。また、本発明の製造方法により、高い包接水和物抑制能を有する重合体を作成することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 THF包接水和物生成抑制能の測定装置の概略図である。

【図2】 メタンガス包接水和物生成抑制能の測定装置の概略構成図である。

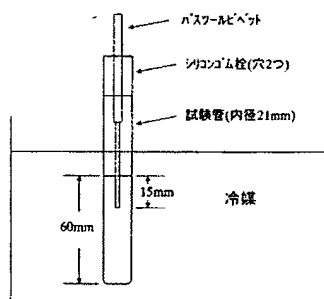
【図3】 実施例3記載の重合体（溶媒除去）のMSスペクトル

【図4】 実施例5記載の重合体（溶媒除去）のMSスペクトル

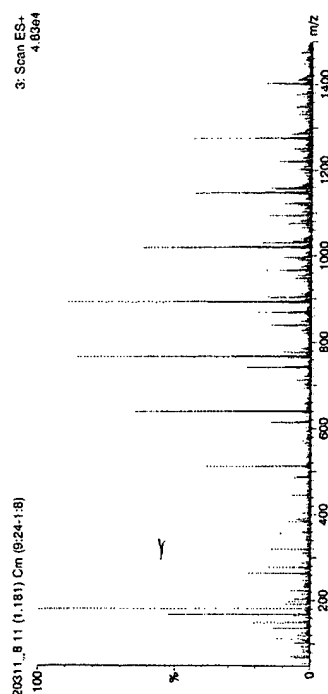
【符号の説明】

- 1 ガス導入ライン
- 2 液導入ライン
- 3 パージライン
- 4 反応用高压セル
- 5 反応セル内温度計
- 6 反応セル内圧力計
- 7 反応セル内攪拌機
- 8 恒温槽

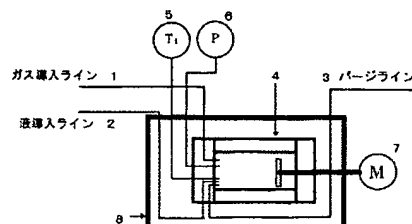
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

